



TITLE:

A2 液体の統計幾何学と融解現象(配位相転移の研究,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

種村, 正美

CITATION:

種村, 正美. A2 液体の統計幾何学と融解現象(配位相転移の研究,基研研究会報告). 物性研究 1976, 26(2): B5-B11

ISSUE DATE:

1976-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89168>

RIGHT:

コメント 3. 物理現象をモデル化したものが一義的でないことはしばしば起り得る。融解の本質を表わす模型は必ず一つでなければならないとはいえないと思う。いくつかの異なる模型がそれぞれ融解現象のある面を特に表現することがあってもよいだろう。剛体球模型の場合と、引力の強い物質の模型とか融解現象を別々に把えても差支えない。こういう面からの反省も必要と思う。

A 2

液体の統計幾何学と融解現象

統数研 種 村 正 美

§ 1. はじめに

今まで提出されている液体構造論や融解論は、かなり成功しているように見える。それでもなお不足していると感じられるのは粒子系の構造の幾何学的側面に対する認識である。単純液体のモデルとして剛体球系がしばしば用いられるように、粒子間ポテンシャルの詳細にあまり関係なく、粒子の体積排除効果が液体構造のあり方を決めている。特に剛体球系の場合、とりうる配置は純粹に幾何学的な制限を受けるので、配置を幾何学的な量で表現することは有効であろう。単純液体の場合もこれと本質的な差はなく、液体構造の特徴の多くは幾何学的な言葉で表わされるだろう。また融解現象に関して言えば、現在の融解論は最初から長距離秩序を理論の中にとり入れている。融解と凝固が可逆過程であることを考えると望ましい理論としては、この両方を説明できることが重要であろう。あらかじめ長距離秩序を仮定せずに連続空間において長距離秩序の出現を記述するには幾何学量（具体的には後で説明する Voronoi 多面体など）による記述が妥当であると考えられる。

Bernal は液体を「均質な、凝集した、そして本質的に不規則な」粒子のあつまりと見なし、単純液体の構造を幾何学的に表現することを試みた。¹⁾ その中で彼は近傍の幾何学量の統計分布に系の構造の特徴があらわれていることを見出し、統計幾何学という方法を提唱している。そののち、Mason, Finney, Collinsらによって研究がなされているが、この方面のアプローチは今後もっと発展させるべきであろう。われわれはここでは主に Collins の Review²⁾ に基いて現在までになされている統計幾何学の結果について、

その一端を御紹介する。

§ 2. 統計幾何学学の課題として次の三点が挙げられる：

- (1) 粒子の座標を全て知ったとしても構造を捉えたことにならないわけで、構造を正確に記述するための最小の不変ベクトルのあつまりを見い出し、系を統計集団として特徴づけるパラメータを見い出すこと。
- (2) 粒子配置を支配する位相幾何学的法則を発見すること。これは空間の次元に依存するであろうし、パラメータのとりうる値を制限して許される配置に制約を加える。
- (3) 与えられた位相幾何学的法則に従う可能な粒子配列をつくり、それを統計パラメータで特徴づけること。

これらは純粋に統計幾何学の立場を述べたもので実際の液体に応用するにはエネルギーやエントロピーなどの物理学的考察が加えられねばならない。ここではわれわれはこの点について述べる余裕はない。以下では、すべて系は無限に広がっているものと考え境界の影響を無視する。現在まで行われていることはまだ少ないが、以下でその結果を挙げる。

§ 3. 理論的な考察

上の統計幾何学の要請を満たす幾何学的実体として、次の Voronoi 図形およびその双対グラフとしての Delaunay¹ 図形が便利である（図 1，2 参照）。2次元（3次元）の場合、与えられた粒子配置に対し、注目する粒子の Voronoi 図形は他の粒子との垂直二等分線（面）で囲まれる最も小さい領域である。これは凸多角形（凸多面体）で、Voronoi 多角形（Voronoi 多面体）とよぶ。この図形によって空間は一意的に分割される。この分割で、一般に各頂点には 3本（4本）の稜があつまっている。次に各辺（面）に対応する粒子同志（これを互いに幾何学的最近接粒子とよぶ）を結んでいくと空間が三角形（四面体）に分割され、これを Delaunay 三角形（Delaunay 四面体）という。また simplicial グラフともいう³⁾。これらのような一粒子の近傍の環境を表わす図形は、液体の特徴である近傍の多体相関を表現するものとして好都合である。

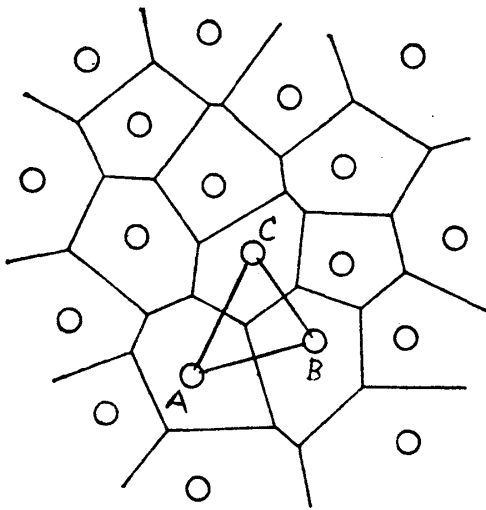


図 1

Voronoi 図形

頂点が△ABCの外接円中心になっている。

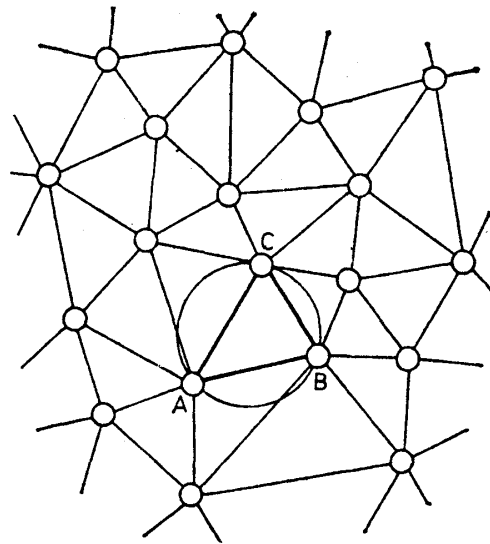


図 2

Delaunay 図形

図1と同じ粒子配置に対するもの。

1) 2次元の統計幾何学

粒子 i の幾何学的最近接粒子の数を配位数 q_i と定義する。二次元の一般的性質として q_i の平均値 \bar{q} ($= (1/N) \sum_i q_i$; N : 粒子数) は、任意の粒子配列に対して一定値

$$\bar{q} = 6 \quad (1)$$

をもつことが示される。ここでは Euler の定理による証明を与える。多面体の 頂点数, 稜数, 面数をそれぞれ V, E, F とすると Euler の定理は

$$V - E + F = 2 \quad (2)$$

である。平面の Delaunay 三角形による分割を球面で考察すると, (2) が適用できる。

$V=N, E=(N/2)\bar{q}, F=(2/3)E=(N/3)\bar{q}$ であるから,

$$\bar{q} = 6 + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

となる。これより $N \rightarrow \infty$ で (1) が得られる。また Delaunay 三角形の内角の 1 つを θ と

すると、その平均値 $\bar{\theta}$ は (1) より

$$\bar{\theta} = 2\pi/\bar{q} = \pi/3 \quad (3)$$

となる。

さて、一粒子の配位数が q となる確率を w_q とする ($\sum_q w_q = 1$)。すると例えば、 $\bar{q} = \sum_q q w_q$ と表わされる。 w_q はまた配位数が q となる粒子の相対度数でもある。二次元の結晶を三角格子と見なすと二次元の秩序状態は、

$$w_q = \begin{cases} 1 & (q = 6) \\ 0 & (q \neq 6) \end{cases} \quad (4)$$

と表わされる。したがって $\{w_q\}$ を秩序パラメータと考えることができる⁴⁾。しかし (4) 式は長距離秩序が存在するための必要条件ではあるが十分条件であるかどうかはわかっていない。

その他の定量的な計算は特別の場合にしか行われていない。まず、理想気体の場合、各点の位置は完全に独立であって Poisson 分布をする。このとき幾何学的最近接粒子間の距離 ℓ の確率密度関数 (p, d, f) $\psi(\ell)$ は

$$\psi(\ell) = \frac{\pi}{3} \rho \ell \left[\rho^{1/2} \ell \exp\left(-\frac{\pi}{4} \rho \ell^2\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{\ell}{2} \sqrt{\pi \rho}\right) \right] \quad (5)$$

で与えられる⁵⁾ (ρ は粒子密度)。Delaunay 三角形の内角 θ の p, d, f , $W(\theta)$ は次式のようになる⁵⁾。

$$W(\theta) = \frac{4}{3\pi} \sin \theta [\sin \theta + (\pi - \theta) \cos \theta] \quad (6)$$

次に 2 次元剛体円板系 (直径 σ) の高密度極限において種々の量が近似計算で求められている⁶⁾。(5) 式に対応する量は次に与えられる。

$$\psi(\alpha) = A(x, \alpha) \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} \alpha/x) + B(x, \alpha) \exp(-\pi \alpha^2/x^2)$$

$$\left. \begin{aligned} ; \quad A(x, \alpha) = \frac{\pi}{x\sigma} \left(1 - \frac{x}{6} + \frac{x^2}{12} + \alpha^2 + \dots \right) \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned}
 B(x, \alpha) &= \frac{1}{3\sigma} \left(1 - \frac{x}{2} - 2\alpha + \dots \right) \\
 x &= 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) - \frac{2}{9} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right)^2 + \dots \\
 \alpha &\equiv \ell - \sigma \quad (\rho_0 \text{ は最密充填密度})
 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

2) 3次元の場合

3次元では2次元の場合の $\bar{q} = 6$ に対応する一般的性質がない。これは四面体の内角の和が一定にならないことと関連する。しかし、 \bar{q} と一粒子あたりの Delaunay 四面体の数 t との間に関係式

$$\bar{q} = 2t + 2 \quad (7)$$

が成り立つ。⁶⁾ 理想気体では Meijering が、

$$\bar{q} = 2 + \frac{48}{35} \pi^2 \approx 15.54 \quad (8)$$

を得ている。⁷⁾ 結晶の場合、格子型によって異なるが単純立方、体心立方、面心立方格子では、

$$\bar{q} = 14 \quad (9)$$

となる。ダイヤモンド格子では $\bar{q} = 20$ となることを Smith が示した。³⁾ このように \bar{q} は一定ではないが、結晶状態を面心立方格子と決めると (4) に対応して、

$$w_q = \begin{cases} 1 & q = 14 \\ 0 & q \neq 14 \end{cases} \quad (10)$$

となり $\{w_q\}$ は秩序パラメータになるだろう。

また、Voronoi 多面体の各頂点は一般に 3 本の稜をもつため、Voronoi 多面体に関して前節と同じ記号を用いると、Euler の式 (2) より

$$\begin{aligned}
 F &= 2V - 4 \\
 E &= 3V - 6
 \end{aligned} \quad (11)$$

§ 4. 実験的研究

Bernal は §1 で述べた主旨で、不規則な配置をもつ粒子集団を、その系の動径分布関数 $g(r)$ が液体で観測される $g(r)$ になるべく近づくように剛球などを用いて構成し、統計幾何学的ないくつかの結果を得た。球と針金の結合によるモデルでは、針金の長さが一定のとき液体の $g(r)$ をよく近似することを示し、これを「理想液体」とよぶことを勧めている。そしてこのような系では 5 回対称性が多く現われる。これは短距離の秩序を反映するものであることは、正 12 面体が五角形から成ることからわかる。1 粒子に等方的に集まるとき 12 個まで等距離に来られるからである。また剛体球のランダムパッキングも $g(r)$ の類似性から液体のモデルとして扱われて来た。

計算機の発達に伴ない、液体の計算機実験が精力的になされるようになって、統計幾何学的解析が直接できるようになってきた。Rahman や Finney は指数関数型や L-J 型相互作用の液体で、われわれは樋渡・荻田・上田 et. al. の r^{-12} 相互作用の液体の計算機実験の結果を用いて Voronoi 多面体に付随する各種の量の統計分布を調べた。⁸⁾ その結果、これらの量の分布は相互作用の型の詳細にあまり影響されない。Vor 多面体の各面の稜数分布は 5 で鋭いピークをもつ。これは上述の Bernal の結果に対応するもので、5 回対称性が液体の特徴になっている。

固体相の計算機実験や凝固の計算機実験もなされ、これに同様の統計幾何学的解析をおこなって有効な秩序パラメータを見出す努力がなされている。

参 考 文 献

- 1) J. D. Bernal; Nature 183 (1959) 141, Nature 185 (1960) 68
- 2) R. Collins; "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. Domb & Greed (Academic Press, New York 1972) vol. 2, p.271
- 3) F. W. Smith; Can. J. Phys. 42 (1964) 304
- 4) R. Collins; "Phase Stability of Metals and Alloys", ed. Rudman et al. (McGraw-Hill, New York, 1967) p.499
- 5) R. Collins; J. Phys. C 1 (1968) 1461

- 6) T. Ogawa and M. Tanemura; Prog. Theor. Phys. **51** (1974) 399
- 7) J. L. Meijering; Philips Res. Rep. **8** (1953) 270
- 8) A. Rahman; J. Chem. Phys. **45** (1966) 2585

J. L. Finney; Proc. Roy. Soc. **A319** (1970) 495

種村・小川； 物理学会年会講演 14aH 10 (1975) など

A 3

Lattice Instability

名大工 本 田 勝 也

格子振動が、その非調和性によって安定なモードとしての資格を失い、巨視的な系全体が一樣に不安定化する機構を調べてみたい。

この考えは、Alder 達が計算機実験の結果から提唱している、Cooperativeなsliding が融解直前で発現するというアイデア¹⁾と相捕的なものである。

非調和性を考慮した格子振動論は数多くあるが、量子固体の格子振動を議論する目的で開発された self-consistent Phonon 近似法²⁾をざっと復習しよう。

§ 1. Self-Consistent Phonon²⁾

構成粒子 $i-j$ 対の相互作用ポテンシャルが $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ で表わされる系のハミルトニアン \mathcal{H} と、標準系のハミルトニアン、

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m + (1/4) \sum_{i,j} \mathbf{u}_{ij} \cdot \Phi_{ij} \cdot \mathbf{u}_{ij}$$

との差 $V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$ を摂動として展開する。ここで $\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$ で、 $\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j$ は i, j 粒子の格子点からの変位で、 Φ_{ij} はこれから決めるべき有効バネ定数である。

V の 1 次まで考慮した時の、自由エネルギー F_1 は、

$$F_1 = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = T_r [\rho_0 \{ \mathcal{H} + \beta^{-1} \ell_n \rho_0 \}] \quad (1)$$

と書かれる。ここで、